

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-307626

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/76

21/316

識別記号

F I

H 0 1 L 21/76

21/316

L

P

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-116427

(22) 出願日

平成10年(1998)4月27日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 小柳 賢一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 泉 克文

(54) 【発明の名称】 トレンチ・アイソレーション構造の形成方法

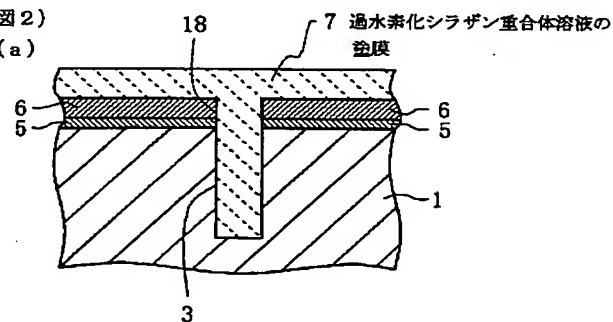
(57) 【要約】

【課題】 アイソレーション溝の内部に埋設される絶縁膜にボイド、クラック、窪みなどの欠陥を生じないトレンチ・アイソレーション構造の形成方法を提供する。

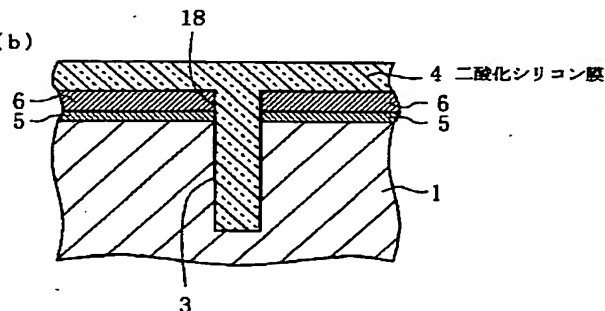
【解決手段】 スピンコーティング法により、過水素化シラザン重合体溶液を半導体基板1の表面に塗布し、基板1に形成したアイソレーション溝3の内部を埋設する過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7を形成する。その過水素化シラザン重合体の塗膜7を化学反応させて二酸化シリコン膜4を形成する。その後、二酸化シリコン膜4を選択的に除去して、その二酸化シリコン膜4のアイソレーション溝3の内部に埋設された部分のみを残す。

(図2)

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板の表面にアイソレーション溝を形成する第1工程と、

スピンコーティング法により過水素化シラザン重合体溶液を前記半導体基板の表面に直接または他の膜を介して塗布し、前記アイソレーション溝の内部を埋設する過水素化シラザン重合体溶液の塗膜を形成する第2工程と、前記過水素化シラザン重合体の塗膜を化学反応させて酸化シリコン膜を形成する第3工程と、

前記酸化シリコン膜を選択的に除去してその酸化シリコン膜の前記アイソレーション溝の内部に埋設された部分を残す第4工程とを備え、

前記酸化シリコン膜の前記アイソレーション溝の内部に埋設された部分が、トレンチ・アイソレーション構造のアイソレーション用絶縁物として機能するようにしたことを特徴とするトレンチ・アイソレーション構造の形成方法。

【請求項2】 前記第3工程が、酸素、オゾンおよび水蒸気よりなる群から選ばれる少なくとも一つを含む雰囲気中で行う熱処理である請求項1に記載のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法。

【請求項3】 前記第3工程が、350℃以上の温度で行われる請求項1または2に記載のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法。

【請求項4】 前記第3工程と前記第4工程の間に、前記酸化シリコン膜に対して700℃以上、1100℃以下の温度で熱処理を行い、その酸化シリコン膜の緻密化を行う工程を含んでいる請求項1～3のいずれかに記載のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法。

【請求項5】 前記第2工程と前記第3工程の間に、前記過水素化シラザン重合体溶液の塗膜に対して不活性雰囲気中で熱処理を行い、その過水素化シラザン重合体溶液の塗膜に含まれる溶媒を揮発させる工程を含んでいる請求項1～4のいずれかに記載のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法。

【請求項6】 前記第1工程と前記第2工程の間に、前記半導体基板の表面を酸化して前記アイソレーション溝の開口部の角を丸める工程を含んでいる請求項1～5のいずれかに記載のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、半導体装置に設けられるトレンチ・アイソレーション (Trench Isolation) 構造の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、半導体装置におけるアイソレーション (素子分離) 構造は、半導体基板上に形成されるトランジスタや抵抗素子、容量素子などの半導体素子を電氣的に絶縁・分離するために設けられる。

【0003】 近年、LSI (Large-Scale Integrated circuit) の高集積化の進行と共に、アイソレーション領域の縮小が強く求められている。このため、従来より一般的に使用されてきたLOCOS (Local Oxidation of Silicon) 法、すなわち半導体基板の表面に絶縁膜を選択的に形成する方法では、要求される集積度に見合ったアイソレーション領域を実現できなくなりつつある。そこで、半導体基板の表面にアイソレーション溝を形成すると共に、そのアイソレーション溝の内部に絶縁物 (通常は二酸化シリコン、 $\text{SiO}_2$ ) を充填し、その絶縁物によって隣接する半導体素子の間を電氣的に絶縁・分離する「トレンチ・アイソレーション構造」が用いられることが多くなっている。

【0004】 この「トレンチ・アイソレーション構造」では、LOCOS法で得られる絶縁膜の幅に比べてアイソレーション溝の幅を狭くできるので、近年の高い集積度に見合った大きさのアイソレーション領域を実現できる。

【0005】 従来の「トレンチ・アイソレーション構造」の形成方法を図8、図9に示す。非常に微細なアイソレーション溝 (例えば、幅が0.1  $\mu\text{m}$ 程度) に対して二酸化シリコンを埋設するには、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法が有効であることが知られている。CVD法により形成される二酸化シリコンの埋設性が良好であるからである。図8、図9に示す方法では、CVD法の中でも埋設性が良好な高密度プラズマCVD法が使用される。

【0006】 まず最初に、熱酸化法により、シリコン基板101の表面に二酸化シリコン膜105 (厚さ20nm程度) を形成する。次いで、その二酸化シリコン膜105上に、減圧CVD法で窒化シリコン ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 膜106 (厚さ200nm程度) を形成する。この時の状態を図8 (a) に示す。

【0007】 次に、フォトレジスト (図示せず) を窒化シリコン膜106上に塗布した後、得られたフォトレジスト膜を露光、現像してパターン化する。このパターン化されたフォトレジスト膜は、アイソレーション溝に対応するパターンを持ち、アイソレーション溝が形成される部分に窓を持つ。

【0008】 そして、そのパターン化されたフォトレジスト膜をマスクとして窒化シリコン膜106と二酸化シリコン膜105を順にドライエッチングする。それによって、図8 (b) に示すように、フォトレジスト膜の窓に対応する箇所に窒化シリコン膜106と二酸化シリコン膜105を貫通する孔118が形成される。この貫通孔118は、フォトレジスト膜の窓に対応するパターンを持つ。

【0009】 フォトレジスト膜を除去した後、貫通孔118を備えた窒化シリコン膜106をマスクとして、シリコン基板101をドライエッチングし、シリコン基板

101の表面に図8(c)に示すようなアイソレーション溝103を形成する。このアイソレーション溝103は、前記フォトリソ膜の窓に対応するパターンを持ち、その幅は例えば0.1 $\mu$ m、深さは例えば0.5 $\mu$ mである。

【0010】さらに、貫通孔118を備えた窒化シリコン膜106の上に、図9(a)に示すように、シリコン基板101の全表面を覆うように二酸化シリコン膜113を形成する。この二酸化シリコン膜113の形成工程は、二酸化シリコンの埋設性に優れた高密度プラズマCVD法により行う。このため、二酸化シリコンは窒化シリコン膜106の上だけでなく、アイソレーション溝103の内部にも堆積する。

【0011】続いて、アイソレーション溝103の外部の二酸化シリコン膜113を、化学的機械的研磨(Chemical Mechanical Polishing, CMP)法によって窒化シリコン膜106の表面が露出するまで研磨する。その結果、窒化シリコン膜106の上部の二酸化シリコン膜113は除去され、また窒化シリコン膜106の表面は平坦化される。

【0012】最後に、シリコン基板101の表面に残った窒化シリコン膜106と二酸化シリコン膜105をウェットエッチングにより順に除去する。すると、図9

(b)に示すように、アイソレーション溝103の内部に埋設された二酸化シリコン膜113のみが残される。こうして、シリコン基板101のアイソレーション溝103とその溝103の内部に残った二酸化シリコン膜113により、トレンチ・アイソレーション構造102が形成される。

【0013】図8および図9に示す従来の方法では、高密度プラズマCVD法によって二酸化シリコン膜113を形成する工程において、図9(a)に示すように、アイソレーション溝103の内部の二酸化シリコン膜113にボイド(未充填部分)114が形成されやすい。これは、アイソレーション溝103の幅が非常に狭く且つそのアスペクト比が高いため、CVD法としては埋設性の良好な高密度プラズマCVD法によってもアイソレーション溝103の全体を二酸化シリコン膜113で充填するのは困難であるからである。

【0014】ボイド114が存在すると、トレンチ・アイソレーション構造102の機械的強度が低下するだけでなく、そのアイソレーション性能も低下する。また、ボイド114は、CMP法によって平坦化した時に、図9(b)に示すように基板101の表面に現れる恐れがある。基板101の表面に現れたボイド114は、後の工程で基板101の上方に形成される配線層の断線などの問題を引き起こす。

【0015】図8および図9に示す従来の方法の改良として、高密度プラズマCVD法によって二酸化シリコン膜113を形成する工程においてCVDの条件を変え、

当該工程におけるプラズマエッチング効果を上げてボイド114の発生を防止する方法がある。

【0016】この方法によれば、ボイド114の発生を防止できるが、プラズマエッチング効果を上げるによりアイソレーション溝103の開口部の周縁がプラズマエッチングされるため、図10に示すように、二酸化シリコン膜113を形成する際にアイソレーション溝103の開口部が拡大されてしまう。したがって、この改良された方法では、図8および図9に示す方法に比べてアイソレーション溝103の幅が実質的に広がってしまうので、アイソレーション領域の縮小という目的からすれば好ましくない。また、アイソレーション溝103の幅が広がることにより、アイソレーション性能が低下してリーク電流が増加するという問題も生じる。

【0017】他方、埋設性に優れた二酸化シリコン膜の形成方法としては、いわゆるスピコーティング(Spin Coating)法が知られている。スピコーティング法はSOG(Spin-On-Glass)法とも呼ばれる。このスピコーティング(またはSOG)法は、シリコン基板を回転させながらその表面にシリコンを含む膜材料の溶液を滴下し、その溶液を遠心力によってそのシリコン基板の全面に均一に塗布する方法である。その後、得られた塗膜を加熱して溶媒を揮発させると共に化学反応を起こさせ、シリコン基板の表面に二酸化シリコン膜を形成する。

【0018】このスピコーティング法では、シリコンを含む膜材料の溶液をシリコン基板の表面に滴下して遠心力により塗布するため、極めて優れた埋設性を持つ。シリコンを含む膜材料の溶液としては、水酸化シリコン(シラノール、 $\text{SiOH}_4$ )をアルコールなどの有機溶剤に分散して得た溶液が一般的に使用される。

【0019】スピコーティング法を用いてトレンチアイソレーション構造102を形成する方法を図11に示す。

【0020】図8および図9に示した方法と同様にし、シリコン基板101にアイソレーション溝103を形成した後、水酸化シリコンを有機溶剤に分散して得た溶液を用いて、スピコーティング法により、シリコン基板101の表面に水酸化シリコン溶液の塗膜107を形成する。この時、図11(a)に示すように、水酸化シリコン溶液の塗膜107は、アイソレーション溝103の全体に埋設されることができる。

【0021】その後、水酸化シリコン溶液の塗膜107に対して所定の熱処理を行う。この熱処理により、水酸化シリコン溶液の塗膜107は、加水分解および脱水縮合反応によって二酸化シリコン膜104となる。

【0022】最後に、図8および図9に示した方法と同様にし、CMP法により窒化シリコン膜106の上方にある二酸化シリコン膜104を除去し、さらに窒化シリコン膜106と酸化シリコン膜105をエッチングに

より除去すると、図11(b)に示すようにトレンチ・アイソレーション構造102が得られる。

【0023】しかし、このスピンコーティング法を用いた方法では、次のような問題がある。

【0024】すなわち、水酸化シリコン溶液の塗膜107が二酸化シリコン膜104に変化する工程では、脱水縮合反応により大きな体積収縮を生じる。このため、膜厚が厚いアイソレーション溝103の内部ではその収縮に耐えられず、その結果、図11(b)に示すように、アイソレーション溝103の内部に残った二酸化シリコン膜104にクラック117が発生する。

【0025】また、その脱水縮合反応によって形成される二酸化シリコン膜104は、十分な緻密化が行われずに多孔質となるだけでなく、多量のシラノール基を含むことが分かっている。このため、窒化シリコン膜106の上方にある二酸化シリコン膜104を除去するCMP工程や、窒化シリコン膜106と酸化シリコン膜105を除去するウエットエッチング工程において、それらの影響を受けやすい。その結果、図11(b)に示すように、アイソレーション溝103の内部に残った二酸化シリコン膜104の頂部に窪み116が形成されてしまう。

【0026】二酸化シリコン膜105を熱酸化法で形成した場合には、窪み116がいつそう形成されやすい。これは、水酸化シリコン溶液の塗膜107の化学変化によって形成される二酸化シリコン膜104は、熱酸化による二酸化シリコン膜105に比べて、ウエットエッチングに対するエッチングレートが極端に大きいためである。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、図8および図9に示した従来の方法では、アイソレーション溝103内に残った二酸化シリコン膜113にボイド106が形成されやすいという問題がある。

【0028】図10に示した従来の方法では、ボイド106の形成は防止できるが、アイソレーション領域の拡大、アイソレーション性能の低下、リーク電流の増加という問題が生じる。

【0029】図11に示した従来の方法では、アイソレーション溝103の内部に残った二酸化シリコン膜104にクラック117や窪み116が生じやすいという問題がある。

【0030】そこで、この発明の目的は、アイソレーション領域の拡大、アイソレーション性能の低下、リーク電流の増加といった問題を生じることなく、アイソレーション溝の内部に埋設される絶縁膜のボイド、クラック、窪みなどの欠陥を防止できるトレンチ・アイソレーション構造の形成方法を提供することにある。

【0031】この発明の他の目的は、アイソレーション溝の幅が0.1  $\mu\text{m}$ 程度の微細なアイソレーション構造

であっても、絶縁膜を良好にアイソレーション溝の内部に埋設できるトレンチ・アイソレーション構造の形成方法を提供することにある。

【0032】

【課題を解決するための手段】(1) この発明のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法は、半導体基板の表面にアイソレーション溝を形成する第1工程と、スピンコーティング法により過水素化シラザン重合体溶液を前記半導体基板の表面に直接または他の膜を介して塗布し、前記アイソレーション溝の内部を埋設する過水素化シラザン重合体溶液の塗膜を形成する第2工程と、前記過水素化シラザン重合体の塗膜を化学反応させて酸化シリコン膜を形成する第3工程と、前記酸化シリコン膜を選択的に除去してその酸化シリコン膜の前記アイソレーション溝の内部に埋設された部分を残す第4工程とを備え、前記酸化シリコン膜の前記アイソレーション溝の内部に埋設された部分が、トレンチ・アイソレーション構造のアイソレーション用絶縁物として機能するようにしたことを特徴とする。

【0033】(2) この発明のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法では、第2工程において、埋設性の極めて優れたスピンコーティング法により過水素化シラザン重合体溶液の塗膜を形成した後、その塗膜を化学反応させて酸化シリコン膜を形成している。このため、アイソレーション溝の幅が0.1  $\mu\text{m}$ 程度の微細なアイソレーション構造であっても、アイソレーション領域の拡大、アイソレーション性能の低下、リーク電流の増加といった問題を生じることなく、酸化シリコン膜を良好にアイソレーション溝の内部に埋設できる。

【0034】また、スピンコーティング法を用いるので、アイソレーション溝内に残った酸化シリコン膜にボイドが形成されることはない。過水素化シラザン重合体溶液の塗膜は酸化シリコン膜への変成の際にほとんど収縮しないため、クラックも生じない。さらに、過水素化シラザン重合体溶液の塗膜の化学反応によって得られる酸化シリコン膜は緻密であり、エッチング耐性が高いので、余分な酸化シリコン膜を除去するCMP工程や基板上に形成されている他の膜（例えば窒化シリコン膜や酸化シリコン膜）を除去するウエットエッチング工程において、酸化シリコン膜はほとんど影響を受けない。よって、これらの工程において酸化シリコン膜に窪みなどの欠陥が生じることもない。

【0035】このように、この発明のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法では、アイソレーション溝の幅が0.1  $\mu\text{m}$ 程度の微細なアイソレーション構造であっても、アイソレーション領域の拡大、アイソレーション性能の低下、リーク電流の増加といった問題を生じずに、アイソレーション溝の内部に埋設される絶縁膜のボイド、クラック、窪みなどの欠陥を防止できる。換言すれば、アイソレーション溝の幅が0.1  $\mu\text{m}$ 程度の微細

なアイソレーション構造であっても、絶縁膜を良好にアイソレーション溝の内部に埋設することが可能である。

【0036】(3) この発明のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の好ましい例では、前記第3工程が、酸素、オゾンおよび水蒸気よりなる群から選ばれる少なくとも一つを含む雰囲気中で行う熱処理とされる。過水素化シラザン重合体をより確実に化学反応させて酸化シリコンに変性できるからである。

【0037】この発明のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の他の好ましい例では、前記第3工程が350℃以上の温度で行われる。過水素化シラザン重合体をより確実に化学反応させて酸化シリコンに変性できるからである。

【0038】この発明のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法のさらに他の好ましい例では、前記第3工程と前記第4工程の間に、前記酸化シリコン膜に対して700℃以上、1100℃以下の温度で熱処理を行い、その酸化シリコン膜の緻密化を行う工程を含む。雰囲気中の温度が700℃未満であると、以後の工程において、前記酸化シリコン膜がガスを発生したり収縮したりして、それらの工程に悪影響を与えるからである。また、雰囲気中の温度が1100℃を越えると、半導体基板が熱による劣化する恐れがあるからである。

【0039】この発明のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法のさらに他の好ましい例では、前記第2工程と前記第3工程の間に、前記過水素化シラザン重合体溶液の塗膜に対して不活性雰囲気中で熱処理を行い、その過水素化シラザン重合体溶液の塗膜に含まれる溶媒を揮発させる工程を含む。前記過水素化シラザン重合体溶液の塗膜の膜質を変えずに、その塗膜に含まれる溶媒を揮発させることができるからである。

【0040】この発明のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法のさらに他の好ましい例では、前記第1工程と前記第2工程の間に、前記半導体基板の表面を酸化して前記アイソレーション溝の開口部の角を丸める工程を含む。この場合、アイソレーション溝の開口部の角が丸くなることにより、半導体基板内で発生する電界がアイソレーション溝の開口部の角に集中するのを防止することができる。その結果、リーク電流がいつそう抑制されて耐圧をより高めることができる利点がある。

【0041】(4) この発明のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法において、前記第1工程は任意の方法により実行できる。

【0042】前記第2工程は、スピンコーティング法であれば、その具体的な方法は任意に設定できる。過水素化シラザン重合体溶液は、過水素化シラザン重合体を適当な溶媒（好ましくは有機溶媒）に分散させることにより、容易に製作することができる。

【0043】この発明において好適に使用できる有機溶媒としては、例えばキシレン、ジブチルエーテルが挙げ

られる。無機溶媒も使用可能である。

【0044】前記第3工程は、前記過水素化シラザン重合体の塗膜を化学反応させて酸化シリコン膜を形成できるものであれば、任意の方法で実行できる。通常は熱処理であるが、必ずしもこれに限定されない。

【0045】前記第4工程は、CMP法、ドライ・ウェットエッチング法など、任意の方法で実行できる。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、この発明の好適な実施の形態を添付図面を参照しながら具体的に説明する。

【0047】[第1の実施形態] この発明の第1の実施形態のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法を図1～図4に示す。

【0048】まず、図1(a)に示すように、シリコン基板1の表面に、熱酸化法により二酸化シリコン膜5（厚さ20nm程度）を形成し、その上に減圧CVD法で窒化シリコン膜6（厚さ200nm程度）を形成する。この時、シリコン基板1の裏面にも同様の膜が形成されるが、この発明とは無関係であり且つ後の工程で除去されるため、省略している。

【0049】次に、図1(b)に示すように、フォトレジスト（図示せず）を窒化シリコン膜6上に塗布した後、得られたフォトレジスト膜をフォトリソグラフィ法により露光、現像してパターン化する。このパターン化されたフォトレジスト膜は、アイソレーション溝が形成される部分に窓を持つ。

【0050】そして、このパターン化されたフォトレジスト膜をマスクとして、窒化シリコン膜6と二酸化シリコン膜5を順にドライエッチングする。それによって、図1(b)に示すように、フォトレジスト膜の窓に対応する箇所に窒化シリコン膜6と二酸化シリコン膜5を貫通する孔18が形成される。この孔18は、フォトレジスト膜の窓に対応するパターンを持つ。

【0051】フォトレジスト膜を除去した後、貫通孔18を備えた窒化シリコン膜6をマスクとしてシリコン基板1をドライエッチングし、シリコン基板1の表面に図1(c)に示すようなアイソレーション溝3を形成する。このアイソレーション溝3は、前記フォトレジスト膜の窓に対応するパターンを持ち、その幅は例えば0.1μm、深さは例えば0.5μmである。

【0052】以上の工程は、図7および図8に示した従来の方法と同じである。

【0053】続いて、貫通孔18を備えた窒化シリコン膜6の上に、図2(a)に示すように、シリコン基板1の全表面を覆うように過水素化シラザン（パーハイドロ・シラザン）重合体 $[(SiH_2NH)_n]$ の溶液の塗膜7（厚さ400nm程度）を形成する。

【0054】この過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7は、過水素化シラザン重合体をキシレン中に分散して過水素化シラザン重合体溶液を生成し、その過水素化シラ

ザン重合体溶液をスピンコーティング法により窒化シリコン膜6の表面に塗布することにより形成される。このため、幅が0.1  $\mu\text{m}$ 、深さが0.5  $\mu\text{m}$ といった狭くてアスペクト比の高いアイソレーション溝3であっても十分に埋設・充填され、図2(a)に示すように、アイソレーション溝3の内部の塗膜7にボイド(未充填)はまったく生じない。

【0055】スピンコーティング法の条件は、例えば、シリコン基板1の回転速度を4000rpm、回転時間を20秒間とする。

【0056】その後、窒化シリコン膜6の表面に形成された過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7に対して所定の熱処理を行う。この熱処理によって、過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7は二酸化シリコン膜4に変性する。

$\text{SiH}_2\text{NH} + 2\text{O} \rightarrow$   
化学式(1)から明らかなように、過水素化シラザン $\text{SiH}_2\text{NH}$ は水蒸気の分解により生成される酸素 $\text{O}$ と反応し、二酸化シリコン $\text{SiO}_2$ とアンモニア $\text{NH}_3$ を発生する。このアンモニア $\text{NH}_3$ はこの化学反応において触媒として働くため、過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7に含まれる過水素化シラザンはすべて二酸化シリコンに変成され、塗膜7内にまったく残留しない。その結果、変成によって得られる二酸化シリコン膜4は密度が高くなる。しかも、過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7は、二酸化シリコン膜4への変成の際にほとんど収縮しないため、クラックも生じない。このように、二酸化シリコン膜4は優れたエッチング耐性を持つ。

【0061】ステップS3では、二酸化シリコン膜4を備えたシリコン基板1を900℃の不活性雰囲気中の電気炉内に60分放置し、過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7中に残っている余分なアンモニア、水などの不純物を取り除く。これにより、二酸化シリコン膜4はさらに緻密化され、密度がいっそう高くなる。

【0062】引き続いて、過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7の熱処理により得た二酸化シリコン膜4をCMP法により、窒化シリコン膜6の表面が露出するまで研磨して除去する。この時、二酸化シリコン膜4は、図3(a)に示すように、シリコン基板1のアイソレーション溝3と、窒化シリコン膜6および二酸化シリコン膜5を貫通する貫通孔18の内部に残される。アイソレーション溝3の内部に残った二酸化シリコン膜4の頂部は、ほぼ平坦となる。

【0063】続いて、窒化シリコン膜6を高温(例えば160℃)のリン酸を用いたウェットエッチングにより、また、二酸化シリコン膜5を緩衝化ふっ酸を用いたウェットエッチングにより、順に除去する。

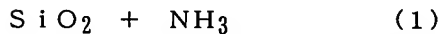
【0064】以上の工程で、図3(b)に示すように、シリコン基板1にトレンチ・アイソレーション構造2aが形成される。

【0057】過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7の熱処理では、図4に示すように、三つのステップS1、S2、S3を順に行う。

【0058】ステップS1では、過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7を備えたシリコン基板1を、ホットプレート上で200℃の不活性雰囲気中に3分間放置し、有機溶剤のキシレンを揮発させる。

【0059】ステップS2では、過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7を備えたシリコン基板1を400℃の水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )雰囲気の電気炉内に60分放置する。このステップS2において、過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7は次の化学反応式(1)に従って二酸化シリコン膜4に変性する。

【0060】



【0065】アイソレーション溝3に残された二酸化シリコン膜4は、窒化シリコン膜6のエッチング工程ではエッチングされず、続く二酸化シリコン膜5のエッチング工程で二酸化シリコン膜5と共にエッチングされるので、アイソレーション溝3に残された二酸化シリコン膜4の上端部は、図3(b)に示すようにアイソレーション溝3から突出する。このトレンチ・アイソレーション構造2aは、二酸化シリコン膜4の上端が突出したこの状態で使用される。

【0066】以上述べたように、この発明の第1実施形態のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法では、埋設性の極めて優れたスピンコーティング法により過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7を形成した後、熱処理によってその塗膜7を二酸化シリコン膜4に変成している。このため、アイソレーション溝の幅が0.1  $\mu\text{m}$ 程度の微細なアイソレーション構造であっても、アイソレーション領域の拡大、アイソレーション性能の低下、リーク電流の増加といった問題を生じることなく、酸化シリコン膜を良好にアイソレーション溝3の内部に埋設できる。

【0067】また、スピンコーティング法を用いるので、アイソレーション溝3内に残った二酸化シリコン膜にボイドが形成されることはない。過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7は酸化シリコン膜への変成の際にほとんど収縮しないため、クラックも生じない。さらに、過水素化シラザン重合体溶液の塗膜7の化学反応によって得られる二酸化シリコン膜4は緻密であり、エッチング耐性が高いため、余分な二酸化シリコン膜を除去するCMP工程や、基板1上に形成されている窒化シリコン膜6や酸化シリコン膜5を除去するウェットエッチング工程において、二酸化シリコン膜4はほとんど影響を受けない。よって、これらの工程において二酸化シリコン膜4に窪みなどの欠陥が生じることもない。

【0068】このように、この発明の第1実施形態のト



レンチ・アイソレーション構造の形成方法では、アイソレーション溝の幅が0.1  $\mu\text{m}$ 程度の微細なアイソレーション構造であっても、アイソレーション領域の拡大、アイソレーション性能の低下、リーク電流の増加といった問題を生じずに、アイソレーション溝の内部に埋設される絶縁膜のボイド、クラック、窪みなどの欠陥を防止できる。

【0069】（確認試験）この発明の第1実施形態の方法の作用効果を確認するために、以下の条件で試験を行った。

【0070】（a）第1実施形態の方法に対応する過水素化シラザン重合体を用いた場合、（b）過水素化シラザン重合体に代えて水酸化シリコン（シラノール）を用いた場合（図11の従来例に対応する）、（c）高密度プラズマCVD法を用いた場合（図9の従来例に対応する）について、得られた二酸化シリコン膜の収縮率とウェットエッチング・レートと比較した。

【0071】二酸化シリコン膜の収縮率は、（a）～（c）の各場合において得られたレンチ・アイソレーション構造に対して、900℃の窒素雰囲気中で60分間の熱処理を行い、その熱処理の前後の厚さの変化を測定して算出した。

【0072】ウェットエッチング・レートは、（a）～（c）の各場合において得られた二酸化シリコン膜と、950℃の水蒸気雰囲気中での熱酸化により形成した二酸化シリコン膜とを、ふっ酸（HF）とふっ化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{F}$ ）を1：30の比で混合して得た緩衝化ふっ酸を用いてエッチングし、こうして得られたウェットエッチング・レートについて、熱酸化により形成した二酸化シリコン膜のウェットエッチング・レートに対する比を算出した。

【0073】その結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

堆積方法	膜収縮率 (%)	ウェットエッチング レート (倍)
過水素化シラザン重合体 ( $\text{SiH}_2\text{NH}$ ) <sub>n</sub>	3	1.5
水酸化シリコン ( $\text{SiOH}_4$ )	30	10.0
高密度プラズマCVD	3	1.5

【0075】表1より以下のことが分かる。

【0076】二酸化シリコン膜の膜収縮率は、水酸化シリコン（シラノール）を使用した（b）の場合は30%と大きいのにに対し、過水素化シラザン重合体を使用した第1実施形態（a）の場合と、高密度プラズマCVD法を使用した（c）の場合には3%と非常に低い値となっている。このことから、第1実施形態（a）の場合の二酸化シリコン膜の収縮率は、高密度プラズマCVD法を使用した（c）の場合と同等に低いことが確認された。

【0077】ウェットエッチング・レートは、過水素化シラザン重合体を使用した第1実施形態（a）の場合には1.5倍となっており、水酸化シリコン（シラノール）を使用した（b）の場合の30倍に比べて非常に低い値になっている。このことから、第1実施形態（a）の場合のウェットエッチング・レートは、高密度プラズマCVD法を使用した（c）の場合と同等に低いことが、換言すれば、第1実施形態（a）の場合の二酸化シリコン膜の密度は、高密度プラズマCVD法を使用した（c）の場合と同等に高いことが確認された。

【0078】【第2の実施形態】この発明の第2の実施形態のレンチ・アイソレーション構造の形成方法を図5～図7に示す。

【0079】まず、第1実施形態と同様にして、シリコン基板1の表面にアイソレーション溝3を形成する（図1参照）。

【0080】その後、熱酸化法でシリコン基板1を酸化することにより、二酸化シリコン膜8（厚さ30nm）を形成する。図5に示すように、この二酸化シリコン膜8は、シリコン基板1の表面（すなわち、シリコン基板1と二酸化シリコン膜5との界面）と、アイソレーション溝3の内壁面に形成される。この熱酸化工程により、アイソレーション溝3の開口部の角9が丸められる。

【0081】その後の工程は第1実施形態と同じである。すなわち、図6（a）に示すように、過水素化シラザン重合体をキシレンに分散して得た過水素化シラザン重合体溶液7を、スピンコーティング法によりシリコン基板1の表面に塗布し、過水素化シラザン重合体の塗膜7を形成する。

【0082】次に、過水素化シラザン重合体の塗膜7について第1実施形態と同じ熱処理を行い、図6（b）に示すように、窒化シリコン膜6の上に二酸化シリコン膜4を形成する。そして、第1実施形態と同様に、CMP法により窒化シリコン膜6の上の二酸化シリコン膜4を除去してから（図7（a）参照）、窒化シリコン膜6と

二酸化シリコン膜5をウエットエッチングにより順に除去する。この時の状態は図7(b)に示すようになる。

【0083】アイソレーション溝3に残された二酸化シリコン膜4の上端部は、図7(b)に示すようにアイソレーション溝3から突出する。このトレンチ・アイソレーション構造2bは、二酸化シリコン膜4の上端が突出したこの状態で使用される。

【0084】以上の工程により、シリコン基板1の表面にトレンチ・アイソレーション構造2bが形成される。この方法によって形成されたトレンチ・アイソレーション構造2bは、第1実施形態の方法によって形成されたトレンチ・アイソレーション構造2aと同じ工程を含んでいるから、第1実施形態の方法と同じ効果が得られる。

【0085】さらに、アイソレーション溝3の開口部の角9が丸くなっていると共に、二酸化シリコン膜4と8の二層構造になっているので、シリコン基板1内部に生じる電界が角9に集中するのを防止して、第1実施形態の方法よりもリーク電流をいっそう抑制することができる。よって、第1実施形態の方法によって形成されたトレンチ・アイソレーション構造2aに比べて耐圧を上げることができる利点がある。

【0086】

【発明の効果】以上説明した通り、この発明のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法によれば、アイソレーション領域の拡大、アイソレーション能力の低下、リーク電流の増加といった問題を生じることなく、アイソレーション溝の内部に埋設される絶縁膜のボイド、クラック、窪みなどの欠陥を防止できる。

【0087】また、アイソレーション溝の幅が0.1 $\mu$ m程度の微細なアイソレーション構造であっても、絶縁膜を良好にアイソレーション溝の内部に埋設できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の第1実施形態のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の各工程を示す部分断面図である。

【図2】この発明の第1実施形態のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の各工程を示す部分断面図で、

図1の続きである。

【図3】この発明の第1実施形態のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の各工程を示す部分断面図で、図2の続きである。

【図4】この発明の第1実施形態のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法における過水素化シラザン重合体溶液の塗膜の熱処理工程を示すフローチャートである。

【図5】この発明の第2実施形態のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の各工程を示す部分断面図である。

【図6】この発明の第2実施形態のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の各工程を示す部分断面図で、図5の続きである。

【図7】この発明の第2実施形態のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の各工程を示す部分断面図で、図6の続きである。

【図8】従来のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の各工程を示す部分断面図である。

【図9】従来のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の各工程を示す部分断面図で、図9の続きである。

【図10】他の従来のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法で形成されたトレンチ・アイソレーション構造の部分断面図である。

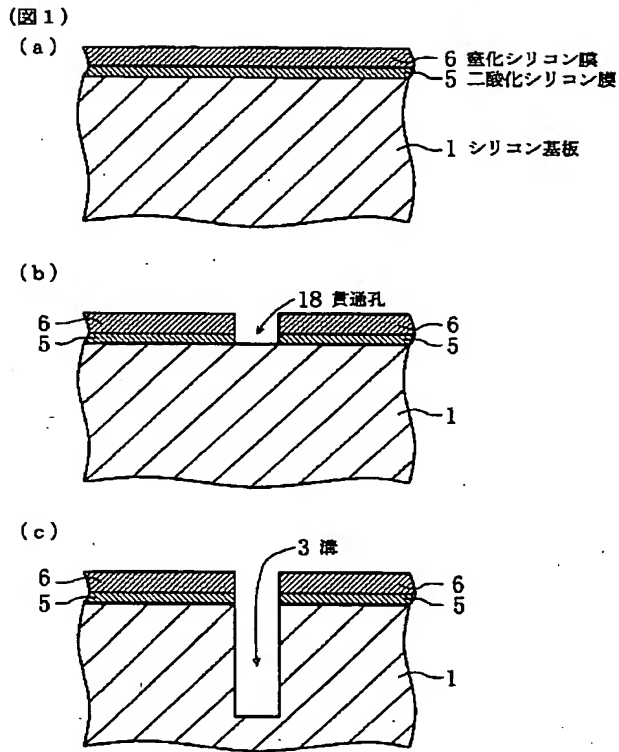
【図11】さらに他の従来のトレンチ・アイソレーション構造の形成方法の各工程を示す部分断面図である。

【符号の説明】

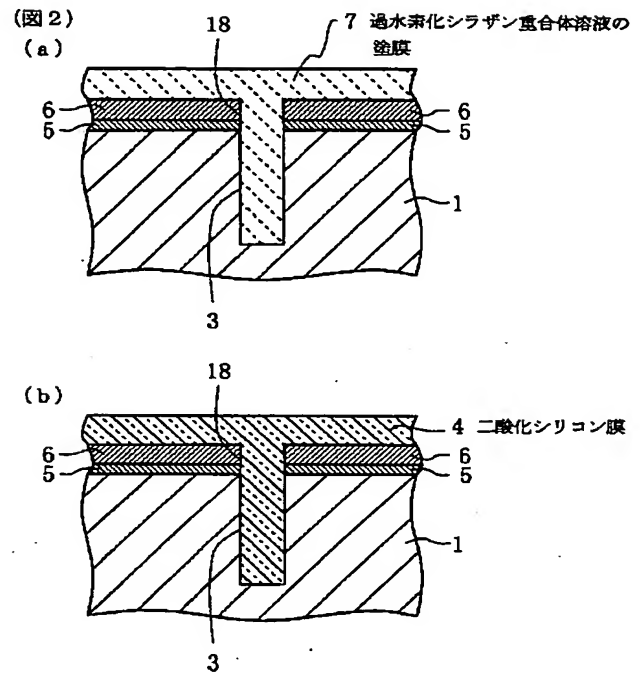
- 1 シリコン基板
- 2 a、2 b トレンチ・アイソレーション構造
- 3 アイソレーション溝
- 4 二酸化シリコン膜
- 5 二酸化シリコン膜
- 6 窒化シリコン膜
- 7 過水素化シラザン重合体溶液の塗膜
- 8 二酸化シリコン膜
- 9 アイソレーション溝の角
- 18 貫通孔



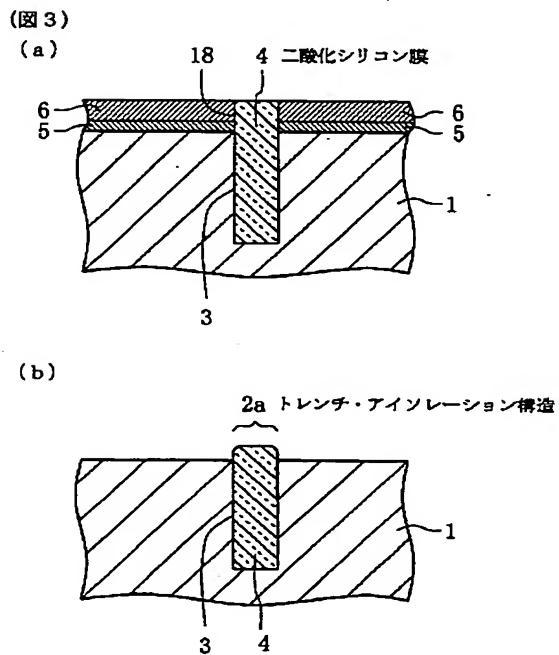
【図1】



【図2】



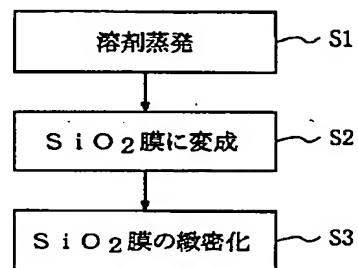
【図3】



【図4】

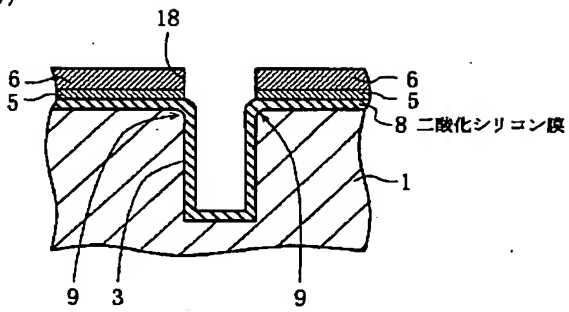
(図4)

過水素化シラザン重合体溶液の塗膜の熱処理工程



【図5】

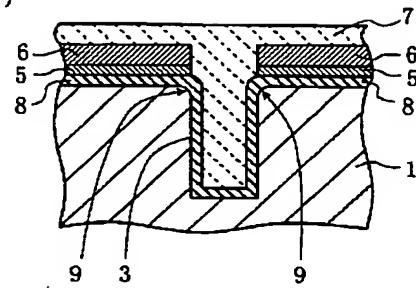
(図5)



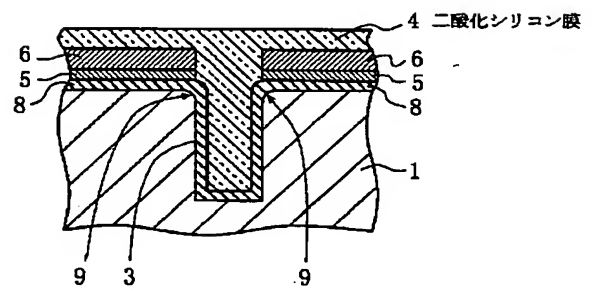
【図6】

(図6)

(a)



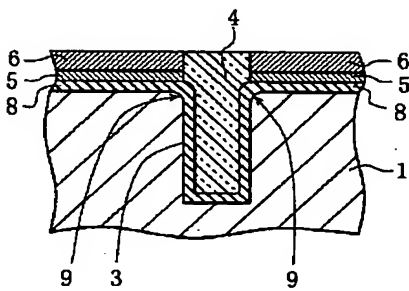
(b)



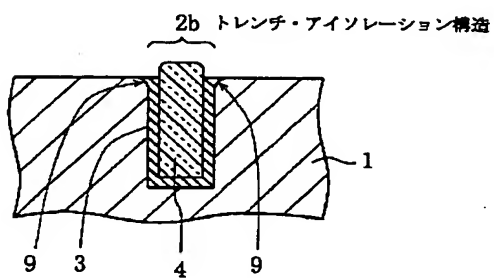
【図7】

(図7)

(a)



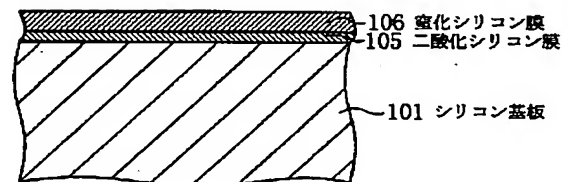
(b)



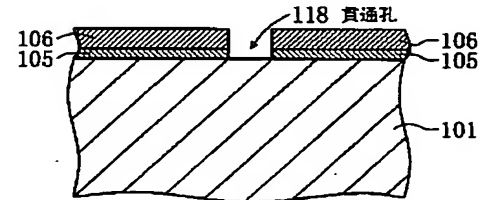
【図8】

(図8)

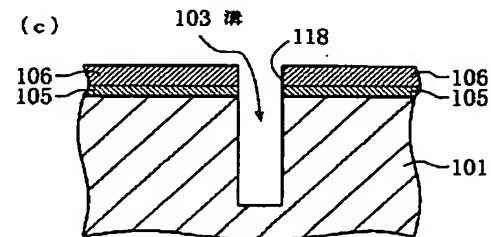
(a)



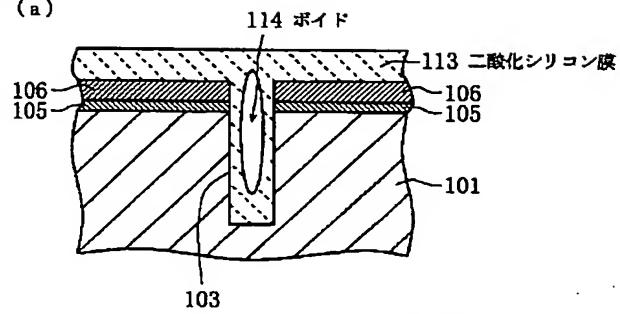
(b)



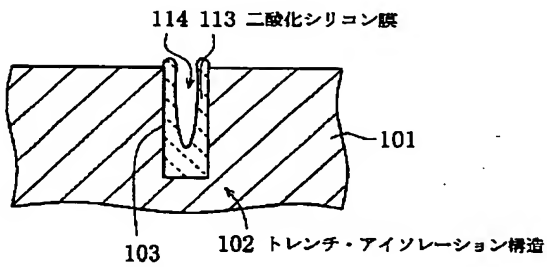
(c)



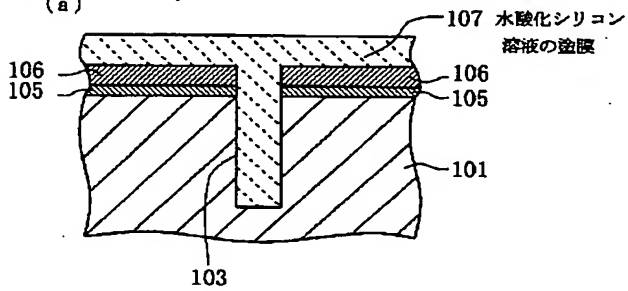
【図9】

(図9)  
(a)

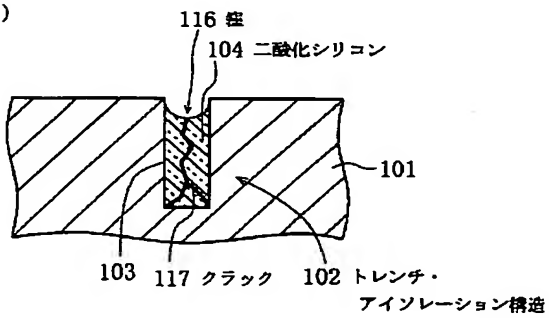
(b)



【図11】

(図11)  
(a)

(b)



【図10】

(図10)

